

(11)特許出願公開番号

特開平5-297594

(43)公開日 平成5年(1993)11月12日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 F 7/11	5 0 1			
C 0 8 F 8/42	MHU	7167-4J		
20/14	MME	7242-4J		
30/08	MNU	7242-4J		
C 0 8 L 29/04	LGM	6904-4J		

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全 8 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願平4-99385	(71)出願人	000003160 東洋紡績株式会社 大阪府大阪市北区堂島浜2丁目2番8号
(22)出願日	平成4年(1992)4月20日	(72)発明者	永原 重徳 滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡績株式会社総合研究所内
		(72)発明者	富田 晃 滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡績株式会社総合研究所内
		(72)発明者	南平 勝 滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡績株式会社総合研究所内

(54) 【発明の名称】 感光性樹脂印刷版用粘着防止層組成物

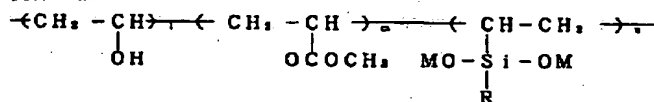
(57) 【要約】

【目的】 柔軟性のある感光性樹脂版に対して、剥離性が良く、いかなる環境によってもその影響を受けない粘着防止層を得る。

【構成】 水系処理液で現像可能な感光性樹脂印刷版 ☆

\* 用の粘着防止層組成物であって、該組成物に下記一般式  
化1で示されるシラン変性ポリビニルアルコールが含有  
されていることを特徴とする感光性樹脂印刷版用粘着防  
止層組成物。

【化1】



(化1においてRは水素原子、ヒドロキシル基、炭素数1～6のアルキル基またはOMを示し、Mは水素原子、アルカリ金属、アンモニウムを示す。1は1000～2

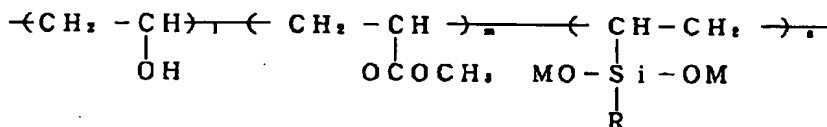
000、mは10～500、nは1～10の整数を示す。)

1

2

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 水系処理液で現像可能な感光性樹脂印刷版用の粘着防止層組成物であって、該組成物に下記一般式化1で示されるシラン変性ポリビニルアルコールが含\*



(化1においてRは水素原子、ヒドロキシル基、炭素数1～6のアルキル基またはOMを示し、Mは水素原子、アルカリ金属、アンモニウムを示す。lは1000～2000、mは10～500、nは1～10の整数を示す。)

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は柔軟性のある感光性樹脂印刷版、特に水系処理液で現像可能なフレキシ印刷版の粘着防止層組成物に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】通常感光性樹脂を印刷版にする工程で、感光性樹脂原版の感光層の上に原図フィルムを真空密着させて活性光線で露光する方法が主として用いられている。ところが、感光性樹脂原版の感光層表面は通常粘着性を帯びていることが多く、この粘着性が強いと、原図フィルムを密着させる際に均一な密着ができず、従って画像の再現性が悪くなる。又、露光後に原図フィルムを原版から剥離する時に両者の粘着により剥離不良となり、両者とも損傷が生じるという問題がある。一方、近年、ビジネスホーム印刷分野でゴム状の柔軟な感光性樹脂凸版の需要が増しており、そのため感光性樹脂原版がより柔くなる傾向があり、原版の硬度が低くなるとより一層その粘着性が増すという問題がある。

【0003】このような問題を解決するために、最も一般的に行なわれている方法は、感光性樹脂表面に粘着性の少ないポリマーの薄膜を塗付する技術である。例えば特開昭51-49803号公報（ケン化度90%以上のポリビニルアルコール）、特開昭52-110010号公報（重合度800以上、ケン化度70%～90%のポリビニルアルコール）、特開昭54-68224号公報（水溶性ポリマー）、特開昭56-110941号公報（可溶性ポリアミド）等が知られている。しかしながらこれらの方法には次のような問題がある。

【0004】① 水溶性ポリマーの中でケン化度90%以上のポリビニルアルコールは、一般に相対湿度80%RH以下では、その薄膜の吸湿によって粘着性が著しく上昇することは少ないが、80%RH以上になると急激にその薄膜が吸湿し、目的の原図フィルムの密着性に支障が生じる。又、その薄膜の製造工程でブロッキング等の問題がある。

【0005】② 水溶性ポリマーの中でケン化度90%以

\*有されていることを特徴とする感光性樹脂印刷版用粘着防止層組成物。

## 【化1】

上のポリビニルアルコールを除く非晶性のポリマー（例えば、アルキルセルロース、ビニル系ポリマーマレイン酸共重合体など）はその薄膜の吸湿によって粘着性が著しく上昇し、目的の原図フィルムの密着性に支障が生じる。又、その薄膜の製造工程でブロッキング等の問題がある。

【0006】③ 水溶性ポリマー以外の薄膜は温度依存性が無いが、近年感光性樹脂印刷版の現像には水系処理液を用いるタイプが主流となっている。そのため、水溶性もしくは水分散性ポリマーでないと、現像前にその薄膜を除去する工程として、その薄膜を溶解するような有機溶剤で予め薄膜除去の工程が増えるので好ましくない。

【0007】ところで感光性樹脂組成物がフレキシ印刷版用の場合、その感光性樹脂がより柔軟であり、粘着性が強いために非粘着性塗膜層の要求度が高く、特に前記①の小ジワ発生の問題が起こりやすい。そこでフレキシ印刷版用として、離型層をさらに設けた技術が特開昭57-208556号公報に、またシワ防止としてポリビニルアルコールに可塑剤を配合した技術が特開平2-113254号公報にそれぞれ開示されている。

【0008】ところが前者の離型剤の塗布は製造工程が増えるのみならず、更に離型剤の上に非粘着性塗布層を塗布することはコート欠陥が生じ易く、高度の塗布技術が要求される。一方、後者の可塑剤を含むポリビニルアルコールの塗布層は湿度の影響を受け易く、高湿度下で吸湿による塗布層の粘着が生じて本来の非粘着性の目的が失われる欠点がある。

## 【0009】

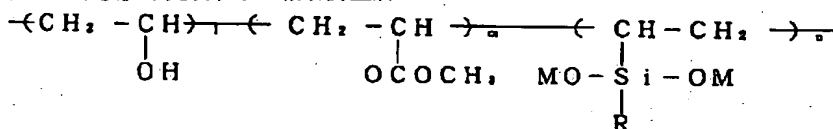
【発明が解決しようとする課題】前記のように、従来技術にあっても水系処理液で現像でき、柔軟性のある感光性樹脂版用の粘着防止剤としてまだ適切なものが無いのが現状である。特にシワ発生の問題は大きく、例えばカバーフィルムの剥離を一度中断した後に、剥離を再開すると、中断した箇所に線状のスジ状シワが生じるので、一般にはカバーフィルムの剥離は中断せずに一機に剥離することが要求されているが、剥離の操作ミスなどで剥離を中断する機会があり、スジ状シワの発生を完全に防止することは難しい。又、カバーフィルムを剥離した感光性樹脂積層体を凹又は凸状に変形させた場合、通常の平坦に戻すとその粘着防止層にシワが発生する。カバー

3

フィルム剥離後の感光性樹脂積層体は、そのため移動させることを極力避けることで対処しているが、止むを得ず移動させなければならないこともあり、感光性樹脂積層体の曲げ変型を避けた移動は容易でない。従って本発明では水溶解性または水分散性ポリマーで、原図フィルムとの密着性が良く、しかも原版の曲りがあっても小ジワの発生が無いと同時に湿度の影響を受けない粘着防止用蔭膜を与える材料を目的としている。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明者らは粘着防止層\*10



(化2においてRは水素原子、ヒドロキシル基、炭素数1～6のアルキル基またはOMを示し、Mは水素原子、アルカリ金属、アンモニウムを示す。lは1000～2000、mは10～500、nは1～10の整数を示す。)

【0012】本発明において用いられるシラン変性ポリビニルアルコールは、ビニルエステルとシラン含有重合性単量体とをメタノールやエタノール等のアルコールの存在下でラジカル重合開始剤を用いて共重合反応させ、得られた共重合体をケン化したものであり、例えば特開昭58-59203号公報、特開昭58-79003号公報および特開昭58-1164604号公報に開示されている製造法により得られた変性ポリビニルアルコールであり、通常のポリビニルアルコールとはその構造および特性は全く相違するものである。具体的には商品名R-1130およびR-2105（株）クラレ製）などで市販されているものを使用することができる。なお前記化2においてlは1000～2000、好ましくは1500～1800、mは10～500、好ましくは30～300、nは1～10、好ましくは1～5であり、各単位の繰り返し数を示すが、これをモル%で示すとlは85～99モル%、特に87～98モル%、mは1～12モル%、特に1～5モル%、nは0.1～10モル%、特に0.2～5モル%が好ましい。

【0013】前記本発明組成物は感光性樹脂印刷版用の感光性樹脂積層体における粘着防止層として用いられるが、該積層体としては少なくとも支持体上に接着層、感光性樹脂層、粘着防止層およびカバーフィルムから構成され、その製造法としてはカバーフィルムに予め、粘着防止層を塗布し、一方支持体に予め接着層を塗布したものを準備してから感光性樹脂組成物を中心に両層材料を圧着などの方法で積層する方法が普通行なわれている。

【0014】ここでカバーフィルムとしては寸法安定性や耐熱性、機械的性能の上からポリエチレンテレフタレートフィルムが最適であるが、ポリエチレン、ポリプロ

4

\*組成物について、前記欠点を解決するため鋭意検討した結果、遂に本発明を完成するに至った。すなわち本発明は水系処理液で現像可能な感光性樹脂印刷版用の粘着防止層組成物であって、該組成物に下記一般式化2で示されるシラン変性ポリビニルアルコールが含有されていることを特徴とする感光性樹脂印刷版用粘着防止層組成物である。

【0011】

【化2】

ビレン、ポリスチレンその他の剥離可能な材料であれば単一又は積層コートされたものを使用することができる。又カバーフィルムの表面は平滑でも良いが、表面粗度が5μ以下いわゆるマット状であればより好ましい。該カバーフィルム上に本発明組成物を塗布する際、シラン変性ポリビニルアルコールを1～5%、好ましくは1.5～3%の水溶液として塗布するのが好ましい。また本発明組成物には、可塑剤、界面活性剤の他にカバーフィルムへの塗工性を向上させるために、種々の消泡剤、レベリング剤、浸透剤などを配合してもよく、さらに、水溶性の放置安定性のため、防腐剤を配合してもよい。なお乾燥後の粘着防止層の厚みは0.1～10μm、好ましくは2～5μmである。

【0015】次に本発明組成物が利用される感光性樹脂積層体における感光性樹脂組成物は、その成分として充填ポリマー、光硬化剤、光増感剤、重合防止剤、その他の添加剤などを含んでいるが、その主成分である充填ポリマーの種類によって、たとえばポリアミド系、ポリウレタン系、ポリビニルアルコール系、ポリエステル系、ポリビニル酢酸系などと称され、本発明は公知のいずれの感光層へ適応してもよいが、特に好ましくは、水又は水性現像液に、溶解又は膨潤する重合体とエチレン系不飽和化合物と（及び）もしくは疎水性重合体と光開始剤とからなる方法で得られるものに適用できる。たとえば特開昭60-211451号、特開昭60-173055号等により知られている。

【0016】上記した感光性樹脂組成物として、たとえば（A）ガラス転移温度が5℃以下の疎水性ポリマー、（B）親水性ポリマー、（C）エチレン性不飽和化合物、（D）前記成分（B）の溶解度が成分（A）の溶解度より大である溶剤及び（E）光重合開始剤を含有した感光性樹脂組成物や、また感光性樹脂印刷版および印刷版において、該感光性樹脂層中に疎水性ポリマーを主成分とする相を、親水性ポリマーを主成分とする相が包圍している粒子が分散相として存在していることを特徴

とする感光性樹脂組成物などが挙げられ、本発明ではこれらの組成物が特に好ましい。

【0017】前記(A)成分であるガラス転移温度が5℃以下の疎水性ポリマーとしては、汎用エラストマーとして用いられているものが含まれる。例えば共役ジエン系炭化水素を重合させて得られる重合体または共役ジエン系炭化水素とモノオレフィン系不飽和化合物を重合させて得られる共重合体、共役ジエン系炭化水素を含まない重合体等が挙げられる。共役ジエン系炭化水素としては、1,3-ブタジエン、イソプレン、クロロプレン等が使用される。共役ジエン系炭化水素は単独で用いてもよいし、2種類以上混合使用してもよい。

【0018】モノオレフィン系不飽和化合物としては、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、0-メチルスチレン、m-メチルスチレン、p-メチルスチレン、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、塩化ビニル、塩化ビニリデン、アクリルアミド、メタクリルアミド酢酸ビニル、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル等が使用される。

【0019】共役ジエン系炭化水素を重合させて得られる重合体、又は、共役ジエン系炭化水素とモノオレフィン系不飽和化合物を重合させて得られる共重合体としては、ブタジエン重合体、イソプレン重合体、クロロプレン重合体、スチレン-ブタジエン共重合体、スチレン-イソプレン共重合体、スチレン-クロロプレン共重合体、アクリロニトリル-ブタジエン共重合体、アクリロニトリル-イソプレン共重合体、アクリロニトリル-クロロプレン共重合体、メタクリル酸メチル-ブタジエン共重合体、メタクリル酸メチル-イソプレン共重合体、メタクリル酸メチル-クロロプレン共重合体、アクリル酸メチル-ブタジエン共重合体、アクリル酸メチル-イソプレン共重合体、アクリル酸メチル-クロロプレン共重合体、アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン共重合体、アクリロニトリル-イソプレン-スチレン共重合体、アクリロニトリル-クロロプレン-スチレン共重合体等があげられる。

【0020】共役ジエン系炭化水素を含まない重合体として塩素を特定量含有するエラストマー及び非共役ジエン系炭化水素を挙げることが出来る。ゴム弾性を示すものは、塩素含有率が50~10重量%で、かつガラス転移温度(以下T<sub>g</sub>という)が5℃以下のポリマーであり、例えば塩素原子を含有する単量体の重合、又は塩素原子を含有する単量体と共重合しうる他の単量体との共重合から得られる。又、塩素又は塩素を含む活性物質と塩素原子を含有しない重合体を反応することからも得られる。具体的には下記のを挙げることができる。エピクロロヒドリン重合体、エピクロロヒドリン-エチレンオキシド共重合体、エピクロロヒドリン-プロピレンオキシド共重合体および、又はこれらとアリルグリシジルエーテルの共重合体であるエピクロロヒドリンゴム〔大阪曹達

工業株製エピクロマー、Goodvich株製 HYDRIN、日本ゼオン株製 GECHRON、ゼオスパン、Hercules株製 HERCLO R)、塩素化ポリエチレン〔昭和電工株製、エラスレン、大阪曹達工業株製 ダイソラック、Hoechst株製 EO RTALITZ、Dow Chemical株製 DOWCPE〕、塩化ビニル共重合体、塩化ビニリデン、塩化化ポリプロピレン、塩素化エチレン-プロピレンゴムなどが挙げられ、これらのポリマーは単独でも、二種以上組合せて用いてもよい。ポリマーの塩素含有率は、10~50重量%、好ましくは15~40重量%であり、この範囲をはずれると、その柔軟性が損なわれたり、熱安定性が悪くなって、感光性樹脂組成物が硬すぎたり、着色が生じ易くなるので好ましくない。なお塩素原子を含む共役ジエン系炭化水素重合体又はその共重合体は主鎖中に炭素不飽和結合を含有するので、耐候性などの化学安定性が飽和結合のみの場合より劣る欠点がある。また光照射後の感光性樹脂組成物の物性は本発明における(A)成分の性質に大きく依存するので、(A)成分が本質的にゴム弾性体であることが好ましい。そのため、そのT<sub>g</sub>は5℃以下が必要であり、特に-10℃以下が好ましい。

【0021】なお本発明で用いられる感光性樹脂組成物は、前記(A)成分であるポリマーのみならずこれと相容性の良好かつ耐オゾン性のあるエラストマー、たとえばアクリルゴム、ポリウレタン系エラストマーなどをブレンドしてもよい。なお(A)成分の全組成物中の含有率は、印刷版としての物性および形状保持性を考慮して20重量%以上、特に30重量%以上が好ましく、また光重合性の点からみて、80重量%以下、特に70重量%以下が好ましい。

【0022】(B)成分である親水性ポリマーとは水、または水を主成分として、アルカリ性水溶液、酸性水溶液、有機溶剤、又は界面活性剤等を含む現像液に可溶あるいは膨潤(分散)するポリマーを意味し、-CO<sub>2</sub>M基、-SO<sub>3</sub>M基、(Mは水素原子、周期表第I、II、III族元素、アミン、アンモニウムを示す)-NR<sub>2</sub>、-ORなどの親水基を有し、かつ鎖状で架橋の無いポリマーである。このような親水性ポリマーの例として、ポリビニルアルコール(PVA)カルボキシメチルセルロースなどの汎用樹脂の他に(メタ)アクリル酸とジエン化合物を共重合させたジエン系ゴム、無水マレイン酸で変性した液状ポリブタジエン、又特に効果的な骨格としては-COOM(Mは水素原子、周期表第I、II、III族元素、アミン、アンモニウムを示す)を50~50,000当量/10<sup>6</sup>g有するポリマーであり、前記周期表第I、II、III族元素としては、ナトリウム、カリウム、リチウムなどのアルカリ金属、カルシウム、マグネシウムなどのアルカリ土類金属、ホウ素、アルミニウムなどが挙げられる。なお本発明において-COOM基が50当量/10<sup>6</sup>g未満では水に対する親和性が劣り中性水で現像することが難しく、一方50,000当量/10<sup>6</sup>gを超えると、耐水系インキ性が劣るので好

ましくない。

【0023】親水性ポリマーとして具体的には-COOM基含有ポリウレタン、-COOM基含有ポリウレアウレタン、-COOM基含有ポリエステル、-COOM基含有エポキシ化合物、-COOM基含有ポリアミド酸、-COOM基含有アクリロニトリル-ブタジエンコポリマー、-COOM基含有スチレン-ブタジエン・コポリマー、-COOM基含有ポリブタジエン、ポリアクリルアミド、ポリアクリル酸ナトリウム、ポリビニルアルコール(PVA)、カルボキシメチルセルロース(CMC)、ヒドロキシエチルセルロース(HEC)、メチルセルロース(MC)、ポリエチレンオキサイド、ポリエチレンイミン、及び該化合物誘導体等が使用g されるが、これらに限定されるものではない。

【0024】なお前記親水性ポリマーに含有されるカルボキシル基の少なくとも一部を中和するために使用される化合物としては、水酸化リチウム、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム等アルカリ金属の水酸化物、炭酸リチウム、炭酸カリウム、炭酸ナトリウム等の炭酸アルカリ金属塩、カリウム $\alpha$ -ブトキサイド、ナトリウムメトキシサイド等のアルカリ金属のアルコキシサイド、水酸化カルシウム、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム等の多価金属の水酸化物、アルミニウムイソプロポキシサイドを始めとする多価金属アルコキシサイド、トリエチルアミン、トリ $n$ -プロピルアミン等の第3級アミン、ジエチルアミン、ジ $n$ -プロピルアミン等第2級アミンエチルアミン、 $n$ -プロピルアミン等第1級アミン、モルホリン等の環状アミン、 $N,N$ -ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、 $N,N$ -ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート等アミノ基含有(メタ)アクリレート、炭酸アンモニウム等、アンモニウム塩、等を挙げることが出来る。これらは、単独あるいは複数種組み合わせて使用してよい。また前記親水性ポリマーは-COOM基以外に親水部としてポリオキシアルキレン鎖を有していてもよく、また架橋剤として作用できるようにエチレン性不飽和基を含有していてもよい。

【0025】また(B)成分として前記親水性ポリマー以外に例えば、水酸基、アミノ基、スルホン酸基等の親水性基および/あるいはポリオキシアルキレン鎖を有するポリマーなどを併用してもよい。なお(B)成分の全組成物中の含有率は、水系現像性や耐水系インク性を考慮して、5~50重量%、特に7~40重量%がさらに7~30重量%が特に好ましい。また(B)成分の全組成物中の含有率は、(A)成分より少ないことが必須であり、(A)成分より多いと耐水系インク性が悪くなる。

【0026】(C)成分のエチレン性不飽和化合物は少なくとも1個の末端エチレン性基を含有するものであり、この化合物は遊離ラジカル開始された連鎖生長付加重合により高分子重合体を形成し得るものである。適当なエチレン性不飽和化合物はポリオール類の不飽和エステル、特に $\alpha$ -メチレンカルボン酸とのかかるエステル

類であり、例えばエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、グリセロールジアクリレート、1,3-プロパンジオールジ(メタ)アクリレート、1,4-ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、1,2,4-ブタントリオールトリ(メタ)アクリレート、1,4-シクロヘキサジオールジ(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサジオールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレートジアリルフタレート、フマル酸ジエチルエステル、マレイン酸ジブチルエステルなどが挙げられ、また $N$ -メチルマレイミド、 $N$ -エチルマレイミド、 $N$ -ラウリルマレイミドなどの $N$ 置換マレイミド化合物、オリゴニトリル-ブタジエンジ(メタ)アクリレート、オリゴニトリル-ウレタン(メタ)アクリレート、オリゴウレタンジ(メタ)アクリレート、オリゴブタジエンジ(メタ)アクリレート、オリゴブタジエン-ウレタンジ(メタ)アクリレートなどのオリゴ(メタ)アクリレートが挙げられ、これらは単独でも組合せて用いてもよい。

【0027】(C)成分の組成物中の含有率は1~50重量%が好ましく、1重量%より少ないと光重合性に支障が出るため、現像後に画像が残らなくなる。逆に50重量%より多いと形状保持性に支障が出る。また光照射後の版が硬く、脆くなるため、フレキソ印刷用版材としては不向きになるので好ましくない。さらに望ましくは5~40重量%である。

【0028】(D)成分である成分(B)の溶解度が成分(A)の溶解度より大である溶剤としては、極性の高い溶剤が挙げられる。即ち親水性ポリマー(B)成分を膨潤、分散、溶解するが、疎水性ポリマーに対する膨潤度が小さい溶剤である。このような溶剤として具体的には、水、炭素数が1~5であるアルコール等を挙げることが出来、前記水にはアルキルベンゼンスルホン酸ソーダ、アルキルナフタレンスルホン酸ソーダ、アルキルスルホン酸ソーダ、アルキルエーテルスルホン酸ソーダなどの界面活性剤や脂肪酸、水酸化リチウム、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、ホウ酸ナトリウム、炭酸ナトリウム、酢酸ナトリウム、酢酸マグネシウムあるいはそれらの塩を含有していても良い。またアルコールとしてはメチルアルコール、エチルアルコール、プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、ブチルアルコール、イソブチルアルコール、 $t$ -ブチルアルコール、ペンチルアルコール、ネオペンチルアルコールなどが挙げられる。更には(D)の要件を満たすものであれば、エステル系、ケトン系、アミド系溶剤等を挙げることが出来る。具体的には酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸イソブチル、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、アセトン、メチルエチルケトン、メチルブチルケトン、ホルムアミド、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミドなどが挙げられる。これらの溶剤は単独あるいは組み合わせて混合

溶剤として使用することが出来る。

【0029】(D)成分は、感光性樹脂印刷版の性能発現上全組成物中に含有される量が限定され、その範囲は、全組成物に対して0.001重量%～5重量%であり好ましくは、0.001重量%～2.0重量%未満である。(D)成分の含有量が全組成物に対して5重量%を越えると、光重合前の原版が軟くなりコールドフロー、塑性変形等が発生することになり、また光重合、製版後のレリーフとして、凸部の変形(いわゆるロースポット)を生じ、鮮明な画像を得ることが出来ない。

【0030】(E)成分光重合開始剤としては、例えばベンゾフェノン類、ベンゾイン類、アセトフェノン類、ベンジル類、ベンゾイン・アルキル・エーテル類、ベンジルアルキルケタール類、アントラキノン類、チオキサントン類等が挙げられる。具体的には、ベンゾフェノン、クロルベンゾフェノン、ベンゾイン、アセトフェノン、ベンジルベンゾイン、メチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル、ベンジルジメチルケタール、ベンジルジエチルケタール、ベンジルジイソプロピルケタール、アントラキノン、2-クロルアントラキノン、チオキサントン、2-クロル・チオキサントン等がある。これらは組成物中、0.01～5重量%含有されるのが好ましい。0.01%より少ないと光重合開始能に支障が出、5%より多いと、自ら庶光により硬化深度が得られなくなり、現像により画像が欠け易くなるので好ましくない。さらに望ましくは0.1～3重量%である。

【0031】光架橋反応を抑制することなく、単に熱重合のみを防止するために、前記要件(A)～(E)以外に、(F)熱重合禁止剤を0.001～5重量%含有させてもよい。有用な熱重合禁止剤としては例えば、ハイドロキノン、ハイドロキノンモノエチルエーテル、カテコール、p-tert-ブチルカテコール、2,6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾールなどが挙げられる。

【0032】感光性樹脂組成物には他の可塑剤として、液状ポリブタジエンゴム、液状ポリアクリロニトリルブタジエンゴム、液状ポリスチレンブタジエンゴム、液状イソブレンゴム等の、液状ゴムやポリビニルクロライド、塩素化ポリエチレン、塩素化ポリプロピレン、等の比較的低分子量のエラストマー、シリカ、珪藻土等の微粉体等を含有することができる。

【0033】前記感光性樹脂版組成物を用いて、印刷原版および印刷版を作成する方法としては、前記各組成成分を任意の順序により適当な溶剤、例えばテトラヒドロフラン、ジオキサン、メチルエチルケトン、トルエンシクロヘキサノン、クロロホルム等及び水、アルコールを始めとする親水性ポリマーを膨潤、分散、溶解させる溶剤すなわち(D)成分に通常の条件で溶解混合し、溶剤を除去して後適当な支持体、例えばポリエステル、ポリエチレン、ポリプロピレンなどのフィルムに加熱、圧着す

ることにより作成することが出来る。支持体と異なる面に、本発明組成物である可塑剤を含むヒドロキシアルキルセルロース塗布膜を感光性樹脂面になるようにコートしたカバーフィルムを圧着して感光性樹脂の積層体を作成する。本発明において、前記積層体はフレキソ印刷版以外に、通常の凸版、平版、凹版、スクリーン印刷版等、多方面に利用することができる。

【0034】前記方法によって得られた感光性樹脂印刷原版を硬化させる際に使用される紫外線は150～500nmの波長、特に300～400nmの波長領域のものが有効であり、使用される光源としては低圧水銀灯、高圧水銀灯、カーボンアーク灯、紫外線けい光灯、ケミカルランプ、キセノンランプ、ジルコニウムランプなどが望ましい。前記感光性樹脂印刷原版は上記光源を用いて透明画像を有するネガフィルムを当てて紫外線を照射し画像露光させた後、露光されない非画像部を約25℃～45℃で現像液を用いて除去することにより、鮮明なレリーフ画像を有する本発明印刷版が得られる。

【0035】前記現像液としては、生活用水一般を含むpH5.0～9.0の水が最適であり、該水を主成分として、水酸化ナトリウム、炭酸ナトリウム等のアルカリ性化合物、界面活性剤、水溶性有機溶剤等を含有してもよい。なお上記界面活性剤としては、アルキルナフタレンスルホン酸ソーダ、アルキルベンゼンスルホン酸ソーダ等が最適であり、他に、アニオン系界面活性剤、ノニオン系界面活性剤、カチオン系界面活性剤、両性界面活性剤が使用できる。

【0036】本発明において用いられる現像装置は上記現像液を露光した感光性樹脂印刷原版にブラシを接触させながら浸漬又は噴霧して実施される。現像液の接触によって、本発明組成よりなる粘着防止層は膨潤、ぜい化し、ブラシがけで容易に除去され、次いで非露光部分が除去される。

【0037】現像後の版に付着する現像液は水で洗い落とし、更に付着した水をふき取り乾燥する。乾燥は強制空気又は赤外線で行うが、特にその条件は制約されない。乾燥後の版は露光に用いた光源によって更に露光するいわゆる後露光操作によって、完全に硬化される。

【0038】

【実施例】以下実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。なお実施例中、部とあるのは重量部を意味する。

【0039】実施例1

純水97.4部に、ケン化度約98モル%のシラン変性ポリビニルアルコール〔(株)クラレ製R-1130 シラン含有重合体約1モル%〕を2.5部添加し、70～80℃の温湯バス中で約1時間攪拌して透明な水溶液を得た。次にこの水溶液を毎分6mの速度で125μmのケミカルマットしたポリエチレンテレフタレートフィルム(東洋クロス(株)製 TC-5000)上にロールコ

ーターでコートし、100℃で乾燥させた。このようにして得られた粘着防止層は、2.0μmの厚みであった。

#### 【0040】実施例2

純水974部に、ケン化度約98モル%のシラン変性ポリビニルアルコール〔(株)クラレ製R-2150 シラン含有重合体約1.5モル%〕を25部添加し、実施例1と同様にして溶解後、透明な水溶液を得て、実施例1と同様にしてコートおよび乾燥したところ2.0μm厚みの粘着防止層を得た。

#### 【0041】実施例3

実施例1と同様にして得られた透明な水溶液に、更に界面活性剤ロート油〔(共栄社油脂化学(株)固形分47%)0.14部添加し、30分攪拌した。次にこの水溶液を用いて実施例1と同様にしてコートおよび乾燥したところ1.8μm厚みの粘着防止層を得た。

#### 【0042】参考例1

感光性樹脂組成物を次に述べるような方法で作成した。ヘキサメチレンジイソシアネート21.8部、ジメチロールプロピオン酸15.4部、ポリテトラメチレングリコール(PG-100 日本ポリウレタン工業(株)製)7.6部、およびジラウリン酸ジ-n-ブチルスズ1.0部をテトラヒドロフラン300部に溶解した溶液を攪拌機の付いた1ℓフラスコに入れ、攪拌を続けながらフラスコを65℃に加熱し3時間反応を続けた。別の容器で、末端アミノ基含有アクリロニトリル・ブタジエンオリゴマー(Hycar ATBNX 1300×16字部興産(株)製)55.3部をメチルエチルケトン100部に溶解して調整した溶液を上記の1ℓフラスコ内に室温下で攪拌しながら添加した。得られたポリマー溶液を減圧乾燥してテトラヒドロフラン、メチルエチルケトンを除き、数平均分子量が21000のポリマーを得た。次に該ポリマー100部をメチルエチルケトン100部に溶解した溶液に、水酸化リチウム4.8部をメチルアルコール100部に溶解した溶液を室温下で攪拌しながら添加し、さらに30分間攪拌することによって親水性ポリマー〔I〕を得た。

【0043】上記親水性ポリマー〔I〕10部、疎水性ポリマーとして、塩素化ポリエチレン(H-135 大阪曹達(株)製)4.5部、スチレン・ブタジエンゴム(JSR1507 日本合成ゴム(株)製)1.5部、ブタジエンオリゴアクリレート(PB-A 共栄社油脂(株))2.8.5部、ベンジルジメチルケタール(イルガキュア651、チバガイギー(株)製)1部およびハイドロキノンモノメチルエーテル0.5部をトルエン40部、水10部に溶解、分散させ、加減二ダーを用いて105℃で混練し溶解し脱泡後、感光性樹脂組成物を得た。

【0044】この感光性樹脂組成物を用いてヒートプレス機で100℃、150Kg/cm<sup>2</sup>の圧力で、125

μ厚みのポリエステルフィルムと、実施例1~3で得られた粘着防止層を有するケミカルマットポリエステルフィルム(カバーフィルム)間で、粘着防止層が感光性樹脂と接するように10秒間加熱加圧して厚さ2.0mmのシート(印刷原版)を作成した。次にそれぞれの最上層のカバーフィルムであるポリエステルフィルムの剥離強度を測定したところ、実施例1では6g/cm、実施例2では4g/cm、実施例3では3g/cmであり、剥離は容易であった。また実施例1~3で得られた粘着防止層の表面を観察したところ平滑で鏡面状の表面を示し、触手による粘着性はなかった。次に前記2.0mm厚みのシートを35℃/85%RHで加熱加湿下3週間放置してカバーフィルムの剥離性およびカバーフィルム剥離後の感光性樹脂層表面の粘着性を評価したところ、いずれも全く問題はなかった。さらにカバーフィルムを剥離したシートをそのまま35℃/85%RHで1週間放置しても粘着性は全く認められなかった。

【0045】次に参考例1でカバーフィルムを剥離し、35℃/85%RHで1週間放置したシートを用いて、画像を有するネガフィルムをその上に密着して水銀灯(大日本スクリーン社製)で、照度25W/m<sup>2</sup>、8分間露光を行った。ネガフィルムの除去は容易であり、またネガフィルムを除いた後、アルキルナフタレンスルホン酸ソーダ2重量%を含有する中性水で40℃15分間、ブラシによる現像を行ったところ、レリーフ(印刷版)の深度0.8mmの画像パターンが得られた。この画像パターンは使用したネガフィルムの画像を忠実に再現していた。また得られたレリーフはインキの受理転移性もよく、鮮明な画像を示していた。

#### 【0046】比較例1

実施例1においてシラン変性ポリビニルアルコールの代わりにケン化度約98モル%のポリビニルアルコール(日本合成化学工業(株)製AH26)を用いた以外は全て実施例1と同様にして厚さ2.0μmの粘着防止層を得た。次に参考例1と同様にして印刷原版を作成し、カバーフィルムとの剥離強度を測定したところ13g/cmであった。さらにカバーフィルムを剥離し、35℃/85%RHで1週間放置したところ、たった1日でカバーフィルムを剥離することができなくなった。

#### 【0047】比較例2

比較例1において、比較例1と同様にて得られた透明な水溶液に分子量1000のポリエチレングリコール1.9部を混合溶解した以外は全て比較例1と同様にして厚さ1.8μmのポリエチレングリコール8%を含む粘着防止層を得た。次に参考例1と同様にして印刷原版を作成し、カバーフィルムとの剥離強度を測定したところ15g/cmであった。さらにカバーフィルムを剥離し、35℃/85%RHで1週間放置したところ、2日後にはカバーフィルムを剥離することができなくなった。

#### 【0048】

【発明の効果】本発明の粘着防止層組成物は、いかなる環境下においても本来の機能である非粘着性を備えており、従来の粘着防止層に見られるように高温下における粘着性機能に低下が全くないものである。その結果、年間を通じて安心して感光性樹脂印刷版を使用できること

と、長期間貯蔵しても製版工程等の作業時にトラブルが発生しないことにつながり、製造業者および製版業者に対して信頼を得ることになり、産業界に寄与すること大である。

---

フロントページの続き

(51) Int. Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 D 143/04	P G L	7921-4 J		
G 0 3 F 7/00	5 0 2	7124-2 H		